

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/002483 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 37/00, C30B 33/06, H01B 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05836

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 12 日 (12.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-197713 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人国際超電導産業技術研究センター (INTERNATIONAL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER, THE JURIDICAL FOUNDATION) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区新橋5丁目 34番3号栄進開発ビル6階 Tokyo (JP).

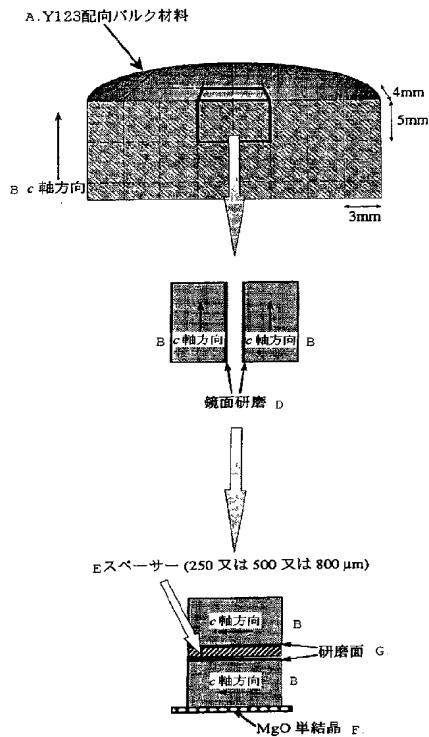
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯田 和昌 (HIDA, Kazumasa) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都 江東区 東雲1丁目 10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 吉岡 順子 (YOSHIOKA, Junko) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF JOINING OXIDE SUPERCONDUCTOR AND OXIDE SUPERCONDUCTOR JOINER

(54) 発明の名称: 酸化物超電導体の接合方法及び酸化物超電導体接合体



A...Y123 ORIENTATION BULK MATERIAL  
B...C-AXIS DIRECTION  
D...MIRROR POLISHING  
E...SPACER (250 OR 500 OR 800 μm)  
F...MgO SINGLE CRYSTAL  
G...POLISHING SURFACE

(57) Abstract: A method of joining by using a joining material an RE 123-based superconductor base material obtained by a melting method. With a joining surface of an RE 123-based oxide superconductor base material produced by a melting method as (110) and a joining material consisting of an RE 123-based oxide superconducting material lower in melting point than the above RE 123-based oxide superconductor interposed between joining surfaces, the joining material is melted and then solidified to form a joining layer to thereby join base materials to each other. A joining material may include a sintered body, melt-solidified body, powder, slurry or powder molding.

[続葉有]

WO 03/002483 A1



江東区東雲1丁目 10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 坂井 直道 (SAKAI,Naomichi) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都 江東区東雲1丁目 10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP). 村上 雅人 (MURAKAMI,Masato) [JP/JP]; 〒135-0062 東京都 江東区東雲1丁目 10番13号 財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI,Masami et al.); 〒107-0052 東京都 港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、熔融法によって得られたRE123系超電導体母材を接合材を用いて接合する方法を提供する。

熔融法により作製したRE123系酸化物超電導体母材の接合面を(110)とし、接合面の間に前記RE123系酸化物超電導体よりも低融点のRE123系酸化物超電導材料からなる接合材を介在させて、該接合材を熔融した後凝固せしめて接合層を形成することによって母材同士を接合する。接合材としては、焼結体、熔融凝固体、粉末、スラリー又は粉末成形体を用いることができる。

## 明細書

### 酸化物超電導体の接合方法及び酸化物超電導体接合体

#### 5 技術分野

本発明は酸化物超電導体の接合方法及びこの方法によって接合された酸化物超電導体接合体に関する。

#### 背景技術

- 10 近年、超電導材料として、例えば  $\text{LiTi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Bi}, \text{Pb})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (REは希土類元素)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  あるいは  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  等のような超電導転移温度 ( $T_c$ ) の高い酸化物超電導材料が次々と発見されており、これらの材料からなる超電導体は、磁場との相互作用で大きな電磁力を発生す
- 15 ることができるため、この力を利用したベアリング、フライホイール、搬送装置などの各種用途への実用化が検討されている。

- これらの酸化物超電導材料の中でも、特に  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  系酸化物超電導材料 (以下、「RE123系酸化物超電導材料」という。ここで、REは希土類元素であって、Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm、
- 20 Yb 及び Lu の一種または2種以上) は、高い臨界温度を有することに加えて、その製造技術の開発や改良により磁場中で高い臨界電流密度を達成できるようになってきており、最近最も注目されている超電導材料の一つとなっている。

- そして、このような臨界電流の大きな超電導体は、強い磁場をシールドしたり、逆に強磁場を捕捉して永久磁石として機能することも明らかとなっているため、前
- 25 記したような用途に加えて磁気シールドや永久磁石などの用途も期待できる。

このような酸化物超電導体 (バルク体) を得るための最も一般的な方法としては、熔融させた酸化物超電導材料 (結晶前駆体) を凝固開始温度付近からゆっくりと冷却しながら凝固を進行させて結晶を成長させる「熔融凝固法」が知られている。また、他の製造方法としては、結晶成長時間の短縮を図った「過冷熔融凝固法」があ

り、これは、溶融させた結晶前駆体を溶融状態あるいは半溶融状態のままで凝固温度を下回る温度域にまで過冷却し、この温度から徐冷するかあるいはその温度に保持して結晶を成長させるものであり、過冷によって結晶成長速度を高めようとするものである（特開平6-211588号公報）。

- 5       ところで、前記したような磁気シールド等の材料として酸化物超電導材料を使用するには、超電導体を大面積化する必要がある、また酸化物超電導体は結晶方位による特性の異方性があり、電流は主として結晶のa b軸方向に沿って流れることから、磁気シールドに応用するためには、磁場に対してc軸が垂直になるように試料を設置することが好ましい。

- 10       しかしながら、上記の方法によって得られる酸化物超電導結晶体（バルク体）は、現時点では大きくても数cmのものを作製するのが精一杯であり、大型の超電導体を作製することは非常に困難である。

このため、複数の小さな超電導結晶体を接合することによって大型の超電導体を作製するという方法が必要となる。

- 15       従来知られている接合方法を以下に紹介する。

(1) K. Salama and V. Selvamanickem, (Appl. Phys. Lett. 60(1992)898)

- 20       溶融法によって作製した $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超電導体（Y123）を、接合界面に接着相を介在させることなく、910～930℃の温度範囲で2～6MPaの一軸加圧下、約30時間熱処理することにより、試料を接合し、接合界面での特性劣化のない接合を行っている。

(2) 「Advances in Superconductivity VII」 Springer-Verlag Tokyo 社(1995) , 第681-684頁

- 25       溶融凝固法によって作製したY123超電導バルク体（ $Y_{1.8}Ba_{2.4}Cu_{3.4}O_y$ ）の母材間に該母材よりも融点（包晶点）の低いYb123超電導材料（ $Yb_{1.2}Ba_{2.1}Cu_{3.1}O_y$ ）の粉末溶ダーを挟み込み、これを母材の融点と溶ダーの融点との間の温度にまで昇温して溶ダーを半溶融状態としてから徐冷することにより溶ダー材料の結晶（Yb123結晶）を母材面からエピタキシャル成長させ、この結晶化した溶ダーを介して母材同士を接合している。

(3) 特開平7-82049号公報

溶融凝固法によって作製したY系酸化物超電導体の母材間の接合界面に、 $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $RE=Y, Ho, Er, Tm, Yb$ )、 $Ag$ 、 $BaCuO_2-CuO$ 系組成物などの高温クリープを起こしやすい成分又は接合温度で液相となる成分を接着相として、塗布又は蒸着などの方法によって介在させ、その後900～990℃の温度で1～10時間、加圧下で熱処理を行い試料を融着させ、引き続き2℃/h以下の冷却速度で冷却して母材同士を接合している。

しかるに、従来の接合技術として例えば、上記(2)の接合方法を例にとつて説明すると、この従来技術は次のような問題点を有している。

即ち、母材間に溶ダーをサンドイッチ上に挟み込んで加熱・徐冷を行うと、半溶融状態となった溶ダーのYb123結晶化がY123母材面から溶ダー中央部に向かって徐々に進行するため、必然的に溶ダーの最終凝固部が母材間に挟まれた溶ダーの厚み中央部位置に層状となって存在するようになる。

ところが、高温加熱されて半溶融状態の液相となった溶ダー(結晶前駆体)中には非超電導性のBaO-CuO系融液と第2相としての非超電導性Yb211相とが存在しており、このYb211相と融液とが反応して超電導性のYb123結晶を晶出しつつ凝固するものの、最終凝固部には前記非超電導性のYb211相やBaO-CuO等の混雑物が層状に残存しやすい。また、半溶融状態の液相となった溶ダー中には気泡や不純物等が混入していることが多く、これらも最終凝固部に空孔等となって層状に残存しやすい。

これは、加熱後の徐冷中に母材面から溶ダー中央部に向かってYb123結晶がエピタキシャル成長するため、溶ダーの未凝固部に存在するYb211相、BaO-CuO、不純物成分あるいは気泡等が溶ダー中央部に押出されるように移動するいわゆる“プッシング現象”が生じることに起因している。

図9は、この“プッシング現象”を説明した模式図であり、図10はプッシング現象が生じた結果として得られる空孔や偏析物が存在する接合部を示す模式図である。

例えばY123超電導バルク体母材間にYb123超電導材料組成の溶ダーをサンドイッチ状に挟み込んで加熱し、溶ダーを半溶融状態とした際には、図9(a)に示すように、半溶融状態の溶ダーはBaO-CuO系融液中にYb211

- 1 相や気泡等を包含した状態となっている。そして、これらを徐冷して行くと、図 9 (b) に示すように、Y b 2 1 1 相と B a O - C u O 系融液とが反応して生成する超電導性 Y b 1 2 3 結晶が Y 1 2 3 母材面を起点として溶ダー中央部に向かって成長する。この時、未凝固融液中に存在する Y b 2 1 1 相や気泡等が成長する Y b 1 2 3 結晶面に押されて未凝固溶ダーの中央部に集まるようになる。Y b 1 2 3 結晶の成長が更に進んで溶ダーの最終凝固期に至ると、図 9 (c) に示すように未反応の Y b 2 1 1 相や気泡等の溶ダー中央部への偏析度合いが益々高くなり、Y b 2 1 1 相や気泡等が溶ダー中央部の断面全域に層状に偏析した状態で溶ダーの凝固が完了して Y 1 2 3 母材の接合が成されることになる。
- そして、この Y b 2 1 1 相や気泡等は非超電導性であるので、上記したような接合手段で接合された酸化物超電導体接合体では、この接合部分で超電導特性が著しく劣化することになる。

#### 発明の開示

- 本件発明は、従来の接合方法が有する欠点を解消することを目的とするものであり、具体的には、接合部分における偏析やポアの発生のない R E 1 2 3 系酸化物超電導体の接合方法を提供することを目的とする。

また、本件発明は上記接合方法によって得られた R E 1 2 3 系酸化物超電導体接合体を提供することを目的とする。

- 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、R E 1 2 3 系超電導体母材間の接合に関して次の新たな知見を得た。

(a) 母材に接合層を介して接合するに際し、母材の接合面が (1 1 0) であるようにすることによって良好な接合状態が得られる。

- (b) 上記 (a) の場合において、母材よりも融点の低い R E 1 2 3 系超電導体の圧粉体、焼結体又は溶融凝固体を接着相形成用材料として選択し、これを熱処理して溶融凝固させることによってより良好な接合状態が得られること。

本発明者らは上記の知見に基づいて本発明を完成させたものであり、本発明の様子は次のとおりである。

- (1) 熔融法により作製したRE 1 2 3系酸化物超電導体 (RE : Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる1種又は2種以上) を接合する方法において、RE 1 2 3系酸化物超電導体の接合面を (1 1 0) とし、接合面の間に前記RE 1 2 3系酸化物超電導体よりも低融点のRE 1 2 3系酸化物超電導材料 (RE : Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる1種又は2種以上) からなる接合材を介在させて、該接合材を熔融した後凝固せしめて接合層を形成することを特徴とするRE 1 2 3系酸化物超電導体の接合方法。
- (2) 前記接合材が、焼結体又は熔融凝固体であることを特徴とする上記(1)に記載の接合方法。
- (3) 接合材の表面が鏡面であることを特徴とする上記(2)に記載の接合方法。
- (4) 前記接合材が、粉末、スラリー又は粉末成形体であることを特徴とする上記(1)に記載の接合方法。
- (5) 前記RE 1 2 3系酸化物超電導体がREを含む非超電導相を含有することを特徴とする上記(1)～(4)に記載の接合方法。
- (6) 前記非超電導相が $RE_2BaCuO_5$ 相 (RE 2 1 1相) 及び/又は $RE_{4-x}Ba_{2+x}Cu_2O_{10-y}$ 相 (RE 4 2 2相、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ) であることを特徴とする請求の範囲5に記載の接合方法。
- (7) 前記非超電導相が $RE_2BaCuO_5$ 相 (RE 2 1 1相) 及び/又は $RE_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-y}$ 相 (RE 4 2 2相、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ ) であることを特徴とする上記(5)に記載の接合方法。
- (8) 前記RE 1 2 3系酸化物超電導体がAg, Pt,  $CeO_2$ ,  $Ag_2O$ から選ばれる1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記(1)～(7)に記載の接合方法。
- (9) 前記接合材がAg, Pt,  $CeO_2$ ,  $Ag_2O$ から選ばれる1種又は2種以上を含有することを特徴とする上記(1)～(8)に記載の接合方法。
- (10) 接合の際に加圧することを特徴とする上記(1)～(9)に記載の接合方法。

- (11) 熔融法により作製したRE123系酸化物超電導体(RE:Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる1種又は2種以上)の(110)面同士を、前記RE123系酸化物超電導体よりも低融点のRE123系酸化物超電導材料(RE:Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる1種又は2種以上)からなる接合材により接合してなるRE123系酸化物超電導体接合体。

#### 図面の簡単な説明

- 図1は、試料の接合試験の方法を示す図である。
- 10 図2は、接合した試料を測定するための試料の形状を示す図である。
- 図3は、接合面を(110)とした本発明の接合体の接合界面近傍における組成像及び特性X線像を示す図である。
- 図4は、本発明の接合体の磁化の温度依存性を示す図である。
- 図5は、本発明の接合体の臨界電流密度の外部磁場依存性を示す図である。
- 15 図6は、本発明の接合体の、接合面が(110)方向における試料の磁気光学顕微鏡の写真を示す図である。
- 図7は、接合面が(100)方向である比較例の接合体の界面近傍における組成像と特性X線像を示す図である。
- 図8は、接合面が(110)方向である比較例の接合体の磁気光学顕微鏡の写真
- 20 を示す図である。
- 図9は、従来のY123超電導バルク体接合法にみられるプッシング現象の説明図である。
- 図10は、従来のY123超電導バルク体接合法で得られた接合体の接合部に観察される空孔や偏析を説明した図である。
- 25 図11は、接合面を(110)とした本発明の接合体の磁気光学顕微鏡の写真を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態について、以下詳細に説明する。



(母材の接合面の結晶方位について)

従来から、RE 1 2 3系超電導体母材間の接合においては、接合面の方位としては(1 0 0)面が採用されてきた。

これに対し、本発明者らは接合面の方位について試験を重ねた結果、接合面の方位を(1 1 0)とすることによって、良好な接合が可能となることを見出した。

従って、本発明においては、RE 1 2 3系超電導体の接合面を(1 1 0)として接合を行う。また、接合面は(1 1 0)面であることが望ましいが、厳密に(1 1 0)である必要はない。この方位のズレは15°程度までは許容できるが、7°以内とすることが好ましい。そして、本件明細書でいう「RE 1 2 3系酸化物超電導体の接合面を(1 1 0)とし」という記載は、上記した15°以内のズレがある場合をも包含する意味で使用している。

(超電導体母材について)

本発明の方法が適用される超電導体母材は、RE 1 2 3系酸化物超電導体(但し、REはY, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる少なくとも1種又は2種以上)であり、一般式 $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ で表されるものである。また、上記RE 1 2 3系酸化物超電導体の臨界電流を増大させるためにRE 1 2 3系酸化物超電導材料の母相中にREを含む非超電導相を分散含有させてもよく、このような非超電導相としては $RE_2BaCuO_5$ 相(RE 2 1 1)及び $RE_{4-x}Ba_{2+x}Cu_2O_{10-y}$ 相(RE 4 2 2相、 $0 < x < 0.2$ 、 $0 < y < 0.5$ )等を挙げることができる(特許第2828396号公報参照)。

但し、 $RE_{4-x}Ba_{2+x}Cu_2O_{10-y}$ 相は、 $RE_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-y}$ 相と表記する場合もあるので、本発明においては両方の表記に従う。

母材のRE 1 2 3系酸化物超電導体は、Ag, Pt,  $CeO_2$ ,  $Ag_2O$ から選ばれる1種又は2種以上を含有しても良い。この場合、Pt、 $CeO_2$ は、RE 1 2 3中にRE 2 1 1及びRE 4 2 2を微細分散させる効果があり、Ag、 $Ag_2O$ は、RE 1 2 3+RE 2 1 1又はRE 4 2 2の複合材(バルク体)の機械的強度を向上させるという効果がある。

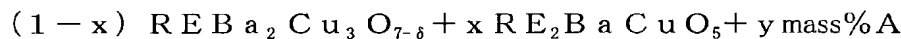
(接合材について)

接合材の材料としては、母材の融点よりも低い融点を有するRE 1 2 3系酸化物超電導体（但し、REはY, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる1種又は2種以上）を使用する。

- RE 1 2 3系酸化物超電導体の融点はREの種類によって異なるので、使用する  
5 母材の種類に応じて、母材の融点よりも接合材の融点が低くなるように接合材のREを適宜に選択する。

また、接合材も母材と同様にRE 2 2 1及びRE 4 2 2を分散相として含有していてもよく、また、母材について述べたと同様の理由から、Ag, Pt, CeO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>Oから選ばれる1種又は2種以上を含有しても良い。

- 10 接合材として使用することができる材料の好適な例としては、次のものを挙げる  
ことができる。



但し、

- RE : Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Y  
15 b, Luから選ばれる1種又は2種以上、

y : (1-x) REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> + x RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>を100質量%とした  
時の外掛け割合（質量%）で、0 ≤ y ≤ 40、

A : Ag, Pt, CeO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>Oから選ばれる1種又は2種以上。

- 接合材は、粉末、スラリー、粉末成形体、焼結体又は溶融凝固体のいずれの形態  
20 でも使用できるが、焼結体又は溶融凝固体がより好ましい。

- 本発明は、母材の接合面を（110）面とすることを特徴とするが、その場合においても、接合材として焼結体又は溶融凝固体を用いることにより、粉末、スラリーもしくは粉末成形体を用いる場合に比してより良好な接合状態が得られる。これは、接合材として粉末、スラリーもしくは粉末成形体を用いると、粉末粒子間に存在する空気が接着相の溶融凝固過程でも抜けきらないため気泡となって接着相中に  
25 残留するのに対し、接合材を焼結体又は溶融凝固体とした場合には、接合材が緻密化しているため、粒子間に存在する空気が少なく、このため接着相に空気が残留しにくいこと及び接合材を焼結体又は溶融凝固体とした場合には加熱溶融時に接合材

の存在密度が高いことから、再結晶化過程で接合材の熔融液相が母材結晶面にエピタキシャル的に成長しやすいことに起因していると考えられる。

また、本発明の接合方法は、接合材を熔融した後凝固せしめて接合層を形成しているが、本件明細書で接合材についていう「熔融」とは、再結晶化が可能な半熔融状態をも包含するものである。

### 実施例

以下に、本件発明の実施例を比較例と共に示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 10 実施例 1

(Er-Ba-Cu-O接合材によるY-Ba-Cu-Oバルク体の接合)

[母材の調製]

c軸配向した単一粒であるY系酸化物超電導材料バルク材（新日本製鐵株式会社製、QMG材）を接合面が（110）方向になるように $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ （接合面は $4 \times 5 \text{ mm}^2$ ）の直方体に切り出した。切り出した試料の接合面を鏡面になるまで研磨して、接合用の母材とした（以下、「母材A」という。）。15

[接合材の調製]

$0.75 \text{ ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0.25 \text{ Er}_2\text{BaCuO}_5$ の組成になるように原料粉末（ $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ ）を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。

20 混合粉末を一軸プレスで成形した後、純酸素雰囲気中にて $890^\circ\text{C}$ で24時間仮焼きを行った。仮焼きを繰り返し、原料粉が全て $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 及び $\text{Er}_2\text{BaCuO}_5$ の2相になるまで行った。

2相になった混合粉末に、該混合粉末の全質量に対して0.5mass%のPtを添加して、自動乳鉢にて再び3時間混合した。混合後、大きさが約 $18 \times 9 \times 5 \text{ mm}^3$ の直方体になるよう成形し、更に冷間静水圧プレス（Cold Isostatic Press、以下、「CIP」という。）処理を行った。25

この成形体を、 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の包晶反応温度である $985^\circ\text{C}$ より $10^\circ\text{C}$ 低い $975^\circ\text{C}$ で、大気中10時間熱処理を行い焼結した。

得られた焼結体を約 1 mm の厚さにカットし、研磨を行い、厚みが 0.5 mm のスペーサを作製した。スペーサーの研磨は両面が鏡面になるまで行った。

〔接 合〕

厚みが 0.5 mm のスペーサーを、切り出したバルク材に図 1 に示すように挟んだ。

試料を 995℃まで 3 時間で加熱し、1 時間等温保持し、0.5℃/h の冷却速度で 945℃まで冷却した。

〔評 価〕

熱処理後、得られた接合体から、測定用試料を図 2 に示すように接合界面を含むように切り出して、一部を接合界面の組織観察用に研磨し、もう一部を超電導特性を評価するために酸素雰囲気中 520℃で 150 時間、酸素アニールを行った。

図 3 に接合界面近傍における組成像と特性 X 線像 (Ba-M $\alpha$  線および Cu-K $\alpha$  線) とを示す。接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。さらに、CuO 等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計 (SQUID) により測定した。磁場は測定する試料の c 軸に対して平行に印加し、超電導転移温度を測定する際には外部磁場を 10 Oe 印加した。また、臨界電流密度の磁場依存性を測定する際の温度は 77 K とした。結果を図 4 と図 5 に示す。超電導転移温度は 92 K であった。臨界電流密度は、外部磁場が 2 T において約 13,000 A/cm<sup>2</sup> であった。また、不可逆磁場は約 4.8 T であった。

更に、外部磁場に対する影響を観察するために、磁気光学効果 (MO) を利用して磁場分布測定を行った。磁場は試料の c 軸に対して平行に印加した。結果を図 6 に示す。実験温度は、77 K である。1000 Oe 以上の外部磁場を印加しても磁束が接合部の一部にしか侵入しなかった。1400 Oe で磁束の接合部への侵入が観察できた。

比較例 1

実施例 1 において、母材の接合面が (1 0 0) 方向となるように母材を切り出した以外は、実施例 1 と同様にして接合体を作製し、この接合体から、実施例 1 におけるのと同様の手順で評価用試料を作製した。

図 7 に接合界面近傍における組成像と特性 X 線像 (Ba-M $\alpha$  線および Cu-K $\alpha$  線) を示す。接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。しかし、接合中央部に CuO の偏析が認められた。

次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計 (SQUID) により測定した。この試料の超電導転移温度は 9.2 K であった。臨界電流密度は、外部磁場が 2 T において約 5000 A/cm<sup>2</sup> であった。また、不可逆磁場は約 4.0 T であった。

次に、磁気光学効果 (MO) を利用して磁場分布測定を行った。結果を図 8 に示す。実験温度は、7.7 K である。2000 e 程度の外部磁場を印加すると、磁束が接合部に完全に侵入した。

#### 実施例 2

(Yb-Ba-Cu-O 接合材による Y-Ba-Cu-O バルク体の接合)

##### [母材の調製]

実施例 1 における母材 A と同様の母材を調製した。

##### [接合材の調製]

0.75 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  + 0.25 Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の組成になるように原料粉末 (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO) を秤量し、自動乳鉢にて 3 時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、純酸素雰囲気中にて、890°C・24 時間×3 回、920°C・50 時間×2 回、920°C・100 時間×1 回の仮焼きを行った。仮焼きを繰り返し、原料粉が全て YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , Yb<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の 2 相になるまで行った。

2 相になった混合粉末に対して、混合粉末の全質量に対して 0.5 mass% の Pt を添加して、自動乳鉢にて再び 3 時間混合した。混合後、大きさが約 18×9×5 mm<sup>3</sup> の直方体になるよう成形し、更に CIP 処理を行った。

成形体を、YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  の包晶反応温度である 952°C より 10°C 低い 942°C で、大気中 10 時間熱処理を行い焼結した。

得られた焼結体を約1 mmの厚さにカットし、研磨を行い、厚みが0.5 mmのスペーサーを作製した。スペーサーの研磨は両面が鏡面になるまで行った。

#### [接 合]

厚みが0.5 mmのスペーサーを、切り出したバルク材に図1に示すように挟んだ。

試料を995℃まで3時間で加熱し、1時間等温保持し、0.5℃/hの冷却速度で945℃まで冷却した。

#### [評 価]

熱処理後、得られた接合体から、実施例1におけるのと同様の手順で評価用試料を作製した。

接合界面近傍における組成像と特性X線像（Ba-Mα線およびCu-Kα線）から、接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。さらに、CuO等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計（SQUID）から求めたところ、超電導転移温度は92 Kであった。臨界電流密度は、外部磁場が2 Tにおいて約10,000 A/cm<sup>2</sup>であった。また、不可逆磁場は約4.0 Tであった。

次に、磁気光学効果（MO）を利用して磁場分布測定を行った。実験温度は77 Kとした。5000 e以上の外部磁場を印加しても磁束が接合部の一部にしか侵入しなかった。

#### 比較例 2

実施例3において、母材の接合面が（100）方向となるように母材を切り出した以外は、実施例3と同様にして接合体を作製し、この接合体から、実施例3におけるのと同様の手順で評価用試料を作製した。

接合界面近傍における組成像と特性X線像（Ba-Mα線およびCu-Kα線）から、接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。しかし、接合中央部にCuOの偏析が認められた。

次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計（SQUID）により測定した。この試料の超電導転移温度は92 Kであった。臨界電流密度は、外部磁場が2 Tにおいて約5,000 A/cm<sup>2</sup>であった。また、不可逆磁場は約3.7 Tであった。

- 5 次に、磁気光学効果（MO）を利用して磁場分布測定を行った。実験温度は77 Kとした。4000 G程度の外部磁場を印加すると、磁束が接合部に完全に侵入した。

### 実施例 3

（Y-Ba-Cu-O接合材によるY-Ba-Cu-Oバルク体の接合）

- 10 [母材の調製]

実施例 1 における母材 A と同様の母材を調製した。

[接合材の調製]

- 0.75 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> + 0.25 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の組成になるように原料粉末（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO）を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、純酸素雰囲気中にて890℃で24時間仮焼きを行った。仮焼きを繰り返し、原料粉が全て、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の2相になるまで行った。

- 2相になった混合粉末に、混合粉末の全質量に対して0.5 mass%のPtと1.0 mass% Ag<sub>2</sub>Oを添加して、自動乳鉢にて再び3時間混合した。混合後、大きさが約18×9×5 mm<sup>3</sup>の直方体になるよう成形し、更にCIP処理を行った。成形体を、0.75 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> + 0.25 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + 0.5 mass% Pt + 1.0 mass% Ag<sub>2</sub>Oの偏包晶反応温度である970℃より10℃低い960℃で、大気中10時間熱処理を行い焼結した。

- 25 得られた焼結体を約1 mmの厚さにカットし、研磨を行い、厚みが0.5 mmのスペーサーを作製した。スペーサーの研磨は両面が鏡面になるまで行った。

[接 合]

上記の厚みが0.5 mmのスペーサーを、切り出したバルク材に図1に示すように挟んだ。試料を950℃まで3時間で加熱し、1時間等温保持し、0.5℃/hの冷却速度で900℃まで冷却した。

## [評 価]

熱処理後、得られた接合体から、実施例 1 におけるのと同様の手順で評価用試料を作製した。

- 接合界面近傍における組成像と特性 X 線像 (Ba-M $\alpha$  線および Cu-K $\alpha$  線)  
5 から、接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。さらに、CuO 等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

- 次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計 (SQUID) から求めたところ、超電導転移温度は 91 K であった。臨界電流密度は、外部  
10 磁場が 2 T において約 12,000 A/cm<sup>2</sup> であった。また、不可逆磁場は約 5.0 T であった。

## 実施例 4

(Gd-Ba-Cu-O 接合材による Sm-Ba-Cu-O バルク体の接合)

## [母材の調製]

- 0.75 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  + 0.25 Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の組成になるように原料粉末 (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO) を秤量し、自動乳鉢にて 3 時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、大気中にて 880°C で 24 時間仮焼きを行った。仮焼き後、再び試料を粉砕して上記と同じ方法で仮焼きを 3 回行った。次に、  
20 仮焼きした粉末を更に 1% O<sub>2</sub> + 99% Ar 雰囲気中にて 980°C で 24 時間焼結した。焼結、粉砕を繰り返し、原料粉が全て、SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> の 2 相になるまで行った。

2 相になった混合粉末に対して、混合粉末の全質量に対して 0.5 mass% の Pt を添加して、自動乳鉢にて再び 3 時間混合した。混合後、直径 30 mm、高さ 12 mm の円柱になるよう成形し、更に CIP 処理を行った。

- 25 成形体を Y 安定化 ZrO<sub>2</sub> の棒の上に置き、焼成雰囲気制御できる管状炉にセットした。試料を 1% O<sub>2</sub> + 99% Ar 雰囲気のもと、1150°C まで 3 時間で加熱し、1 時間保持後ただちに 1020°C まで 15 分で冷却した。ここで冷却時に、予め溶融凝固法で作製された種結晶である NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  を試料の上に置いた。



その後、試料を960℃まで0.75℃/hの冷却速度で冷却した。このように作製された試料は結晶方位が揃った単一粒となった。

上記のようにして得られたSm系酸化物超電導材料バルク材を接合面が(110)方向になるように3×4×5mm<sup>3</sup>(接合面は4×5mm<sup>2</sup>)の直方体に切り出した。切り出した試料の接合面を鏡面になるまで研磨した。

#### [接合材の調製]

0.75GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>+0.25Gd<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の組成になるように原料粉末(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO)を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、大気中にて880℃で24時間仮焼きを行った。仮焼き後、再び試料を粉砕して上記と同じ方法で仮焼きを3回行った。次に、仮焼きした粉末を更に1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気中にて965℃で24時間焼結した。焼結、粉砕を繰り返し、原料粉が全て、GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Gd<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の2相になるまで行った。

2相になった混合粉末に、混合粉末の全質量に対して0.5mass%のPtを添加して、自動乳鉢にて再び3時間混合した。混合後、大きさが約18×9×5mm<sup>3</sup>の直方体になるよう成形し、更にCIP処理を行った。

成形体を、GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>の包晶反応温度である985℃より10℃低い975℃で、1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気中10時間熱処理を行い焼結した。

得られた焼結体を約1mmの厚さにカットし、研磨を行い、厚みが0.5mmのスペーサーを作製した。スペーサーの研磨は両面が鏡面になるまで行った。

#### [接 合]

厚み0.5mmのスペーサーを、切り出したバルク材に図1に示すように挟んだ。試料を1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気中にて1000℃まで3時間で加熱し、1時間等温保持し、0.5℃/hの冷却速度で950℃まで冷却した。

#### [評 価]

熱処理後、得られた接合体から、図2に示すように接合界面を含むように試料を切り出して、一部を接合界面の組織観察用に研磨し、もう一部を超電導特性を評価するために酸素雰囲気中450℃まで3時間で昇温し、50時間かけて300℃まで冷却し、その後150時間保持する酸素アニールを行った。

接合界面近傍における組成像と特性X線像 (Ba-M $\alpha$ 線およびCu-K $\alpha$ 線) から、接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。さらに、CuO等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

- 5 次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計 (SQUID) により測定した。この試料の超電導転移温度は94 Kであった。臨界電流密度は、外部磁場が2 Tにおいて約20,000 A/cm<sup>2</sup>であった。また、不可逆磁場は約6.0 Tであった。

#### 実施例 5

- 10 (Gd-Ba-Cu-O/Ag接合材によるSm-Ba-Cu-O/Agバルク体の接合)

##### [母材の調製]

- c軸配向した単一粒であるAg添加Sm系酸化物超電導材料バルク材 (新日本製鉄株式会社製) を接合面が(110)方向になるように3×4×5 mm<sup>3</sup> (接合面  
15 は4×5 mm<sup>2</sup>) の直方体に切り出した。切り出した試料の接合面を鏡面になるまで研磨して、接合用の母材とした。

##### [接合材の調製]

- 0.75 GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  + 0.25 Gd<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の組成になるように、市販の原料粉末 (GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> 、Gd<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>) を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。混合粉末に、混合粉末の全重量に対して0.5 mass%のPtと、  
20 1.0 mass%のAg<sub>2</sub>Oとを添加して、再び自動乳鉢にて3時間混合した。混合後、大きさが約18×9×5 mm<sup>3</sup>の直方体になるように成形し、更にCIP処理を行った。

- 成形体を、GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  + Ag<sub>2</sub>Oの偏包晶反応温度 (1010℃) よりも  
25 10℃低い1000℃で、大気中にて焼結を行った。得られた焼結体を約1 mmの厚さにカットして研磨を行い、厚みが0.5 mmのスペーサーを作製した。スペーサーの研磨は両面が鏡面になるまで行った。

##### [接 合]

厚みが0.5 mmのスペーサーを、切り出したバルク材に図1に示すように挟んだ。試料を大気中にて1023℃まで3時間で加熱し、1時間等温保持し、0.5℃/hの冷却速度で973℃まで冷却した。

[評価]

- 5 熱処理後、得られた接合体から、測定用試料を図2に示すように接合界面を含むように切り出して、一部を接合界面の組織観察用に研磨し、もう一部を超電導特性を評価するために酸素雰囲気中450℃まで3時間で昇温し、50時間かけて300℃まで冷却し、その後150時間保持する酸素アニールを行った。

- 10 接合界面近傍における組成像と特性X線像(Ba-Mα線、Cu-Kα線およびAg-Mα線)から、接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。さらに、CuO、Ag等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

- 15 次に磁気光学効果を(MO)を利用して磁場分布測定を行った。結果を図11に示す。実験温度は77Kであった。10000e以上の磁場を印加しても磁束が接合部に侵入しなかった。また、20000eの外部磁場を印加した後に外部磁場を取り除いた時には、試料は磁場を完全に捕捉しているのが確認できた。

実施例6

(Sm-Ba-Cu-O接合材によるNd-Ba-Cu-Oバルク体の接合)

[母材の調製]

- 20 0.875NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>+0.125Nd<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>の組成になるように原料粉末(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO)を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、大気中にて880℃で24時間仮焼きを行った。仮焼き後、再び試料を粉砕して上記と同じ方法で仮焼きを3回行った。次に、仮焼きした粉末を更に1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気中にて980℃で24時
- 25 間焼結した。焼結、粉砕を繰り返し、原料粉が全て、NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Nd<sub>4</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>の2相になるまで行った。

2相になった混合粉末に対して、混合粉末の全質量に対して1.0mass%のCeO<sub>2</sub>を添加して、自動乳鉢にて再び3時間混合した。混合後、直径30mm、高さ12mmの円柱になるよう成形し、更にCIP処理を行った。

成形体をY安定化ZrO<sub>2</sub>の棒の上に置き、焼成雰囲気を制御できる管状炉にセットした。試料を1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気のもと、1150℃まで3時間で加熱し、1時間保持後ただちに1045℃まで15分で冷却した。ここで冷却時に、予め熔融凝固法で作製された種結晶であるNdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>を試料の上に置いた。

- 5 その後、試料を970℃まで0.75℃/hの冷却速度で冷却した。このように作製された試料は結晶方位が揃った単一粒となった。

上記のようにして得られたNd系酸化物超電導材料バルク材を接合面が(110)方向になるように3×4×5mm<sup>3</sup>(接合面は4×5mm<sup>2</sup>)の直方体に切り出した。切り出した試料の接合面を鏡面になるまで研磨した。

10 [接合材の調製]

- 0.75SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>+0.25Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の組成になるように原料粉末(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO)を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、大気中にて880℃で24時間仮焼きを行った。仮焼き後、再び試料を粉砕して上記と同じ方法で仮焼きを3回行った。次に、  
15 仮焼きした粉末を更に1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気中にて980℃で24時間焼結した。焼結、粉砕を繰り返し、原料粉が全て、SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Sm<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の2相になるまで行った。

- 2相になった混合粉末に、混合粉末の全質量に対して0.5mass%のPtを添加して、自動乳鉢にて再び3時間混合した。混合後、大きさが約18×9×5mm<sup>3</sup>  
20 の直方体になるよう成形し、更にCIP処理を行った。

成形体を、SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>の包晶反応温度である1018℃より10℃低い1008℃で、1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気中10時間熱処理を行い焼結した。

得られた焼結体を約1mmの厚さにカットし、研磨を行い、厚みが0.5mmのスペーサーを作製した。スペーサーの研磨は両面が鏡面になるまで行った。

25 [接 合]

厚みが0.5mmのスペーサーを、切り出したバルク材に図1に示すように挟んだ。試料を1%O<sub>2</sub>+99%Ar雰囲気中にて1030℃まで3時間で加熱し、1時間等温保持し、0.5℃/hの冷却速度で980℃まで冷却した。

[評 価]

熱処理後、得られた接合体から、図2に示すように接合界面を含むように試料を切り出して、一部を接合界面の組織観察用に研磨し、もう一部を超電導特性を評価するために酸素雰囲気中450℃まで3時間で昇温し、50時間かけて300℃まで冷却し、その後150時間保持する酸素アニールを行った。

- 5 接合界面近傍における組成像と特性X線像(Ba-M $\alpha$ 線およびCu-K $\alpha$ 線)から、接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。さらに、CuO等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

- 次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計(SQUID)により測定した。この試料の超電導転移温度は95Kであった。臨界電流密度は、外部磁場が2Tにおいて約25,000A/cm<sup>2</sup>であった。また、不可逆磁場は約6.0Tであった。

#### 実施例7

- (Gd-Ba-Cu-O接合材による[Nd,Eu,Gd]-Ba-Cu-Oバルク  
15 体の接合)

#### [母材の調製]

- 0.90(Nd<sub>0.33</sub>Eu<sub>0.33</sub>Gd<sub>0.33</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> +0.10(Nd<sub>0.33</sub>Eu<sub>0.33</sub>Gd<sub>0.33</sub>)<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の組成になるように原料粉末(Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO)を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、大気中にて880℃で24時間仮焼きを行った。仮焼き後、再び試料を粉砕して上記と同じ方法で仮焼きを3回行った。仮焼きした粉末を更に0.1%O<sub>2</sub>+99.9%Ar雰囲気中にて950℃で24時間焼結した。焼結、粉砕を繰り返し、原料粉が全て、(Nd<sub>0.33</sub>Eu<sub>0.33</sub>Gd<sub>0.33</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , (Nd<sub>0.33</sub>Eu<sub>0.33</sub>Gd<sub>0.33</sub>)<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の2相になるまで行った。
- 25 2相になった混合粉末に対して、混合粉末の全質量に対して0.5mass%のPtを添加して、自動乳鉢にて再び3時間混合した。混合後、直径30mm、高さ12mmの円柱になるよう成形し、更にCIP処理を行った。

成形体をY安定化ZrO<sub>2</sub>の棒の上に置き、焼成雰囲気を制御できる管状炉にセットした。試料を0.1%O<sub>2</sub>+99.9%Ar雰囲気のもと、1075℃まで3

時間で加熱し、1時間保持後ただちに1005℃まで15分で冷却した。ここで冷却時に、予め熔融凝固法で作製された種結晶である $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を試料の上に置いた。その後、試料を950℃まで0.5℃/hの冷却速度で冷却した。このように作製された試料は結晶方位が揃った単一粒となった。

- 5 上記のようにして得られた $(\text{Nd}_{0.33}\text{Eu}_{0.33}\text{Gd}_{0.33})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系酸化物超電導材料バルク材を接合面が(110)方向になるように $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$  (接合面は $4 \times 5 \text{ mm}^2$ )の直方体に切り出した。切り出した試料の接合面を鏡面になるまで研磨した。

[接合材の調製]

- 10 0.90 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ +0.10 $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の組成になるように原料粉末( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ )を秤量し、自動乳鉢にて3時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、大気中にて880℃で24時間仮焼きを行った。仮焼き後、再び試料を粉碎して上記と同じ方法で仮焼きを3回行った。次に、仮焼きした粉末を更に1% $\text{O}_2$ +99%Ar雰囲気中にて965℃で24時間焼結
- 15 した。焼結、粉碎を繰り返し、原料粉が全て、 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ の2相になるまで行った。

2相になった混合粉末に対して、混合粉末の全質量に対して0.5mass%のPtを添加して、自動乳鉢にて再び3時間混合した。混合後、大きさが約 $18 \times 9 \times 5 \text{ mm}^3$ の直方体になるよう成形し、更にCIP処理を行った。

- 20 成形体を、 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の包晶反応温度である985℃より10℃低い975℃で、1% $\text{O}_2$ +99%Ar雰囲気中10時間熱処理を行い焼結した。

得られた焼結体を約1mmの厚さにカットし、研磨を行い、厚みが0.5mmのスペーサーを作製した。スペーサーの研磨は両面が鏡面になるまで行った。

[接 合]

- 25 厚みが0.5mmのスペーサーを、切り出したバルク材に図1に示すように挟んだ。試料を0.1% $\text{O}_2$ +99.9%Ar雰囲気中にて975℃まで3時間で加熱し、1時間等温保持し、0.5℃/hの冷却速度で925℃まで冷却した。

[評 価]

熱処理後、得られた接合体から、図2に示すように接合界面を含むように試料を切り出して、一部を接合界面の組織観察用に研磨し、もう一部を超電導特性を評価するために酸素雰囲気中450℃まで3時間で昇温し、50時間かけて300℃まで冷却し、その後150時間保持する酸素アニールを行った。

- 5 接合界面近傍における組成像と特性X線像（Ba-M $\alpha$ 線およびCu-K $\alpha$ 線）から、接合部において空孔は観察されず非常に密であり、かつ接着が良好であることが分かった。さらに、CuO等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

- 次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計（SQUID）により測定した。この試料の超電導転移温度は94Kであった。臨界電流密度は、外部磁場が2Tにおいて約50,000A/cm<sup>2</sup>であった。また、不可逆磁場は約6.5Tであった。

#### 実施例8

（Er-Ba-Cu-O接合材によるY-Ba-Cu-Oバルク体の接合）

- 15 実施例1において、接合材となるCIP処理後の成形体を焼結することなく、厚みが0.5mmになるように加工して得た成形体（圧粉体）をスペーサーとした以外は実施例1と同様にして接合体を作製した。

また、得られた接合体から、実施例1におけるのと同様の手順で評価用試料を作製して評価した。

- 20 接合界面近傍における組成像と特性X線像（Ba-M $\alpha$ 線およびCu-K $\alpha$ 線）から、接合部において若干の空孔が観察されるがCuO等の偏析が認められず非常に均一な組織を有することが分かった。

- 次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計（SQUID）により測定した。この試料の超電導転移温度は92Kであった。臨界電流密度は、外部磁場が2Tにおいて約7000A/cm<sup>2</sup>であった。また、不可逆磁場は約3.5Tであった。

#### 比較例3

[母材の調製]

c 軸配向した単一粒である Y 系酸化物超電導材料バルク材（新日本製鐵株式会社製、QMG 材）を接合面が（100）方向になるように  $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$ （接合面は  $4 \times 5 \text{ mm}^2$ ）の直方体に切り出した。切り出した試料の接合面を鏡面になるまで研磨した。

5      [接合材の調製]

Y b B a<sub>2</sub> C u<sub>3</sub> O<sub>7-δ</sub> の組成になるように原料粉末（Y b<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, B a C O<sub>3</sub>, C u O）を秤量し、自動乳鉢にて 3 時間混合した。混合粉末を一軸プレスで成形した後、純酸素雰囲気中にて 890℃・24 時間×3 回、920℃・50 時間×2 回、920℃・100 時間×1 回の仮焼きを行った。仮焼きを繰り返し、原料粉が全て、Y b B a<sub>2</sub> C u<sub>3</sub> O<sub>7-δ</sub> の単一相になるまで行った。

エタノールに Y b B a<sub>2</sub> C u<sub>3</sub> O<sub>7-δ</sub> の粉末を混合させスラリーを作製した。スラリーを遠心分離器を用いて、スラリー濃度を 70% 程度に調整した。

[接 合]

スラリーを Y 系酸化物超電導材料バルク材の接合面に塗布し、図 1 に示すように挟んだ。試料を 300℃ に加熱し、バインダーを十分除去した。更に試料を 995℃ まで 3 時間で加熱し、1 時間等温保持し、0.5℃/h の冷却速度で 945℃ まで冷却した。

[評 価]

熱処理後、得られた接合体から、実施例 1 におけるのと同様の手順で評価用試料を作製した。

接合界面近傍における組成像と特性 X 線像（B a-Mα 線および C u-Kα 線）から、接合部において空孔が多く観察された。また、C u O の偏析も多く見られた。

次に超電導転移温度と臨界電流密度の磁場依存性を量子干渉磁束計（SQUID）により測定した。磁場は測定する試料の c 軸に対して平行に印加し、超電導転移温度を測定する際には外部磁場を 100 e 印加した。また、臨界電流密度の磁場依存性を測定する際の温度は 77 K とした。この試料の超電導転移温度は 92 K であった。臨界電流密度は、外部磁場が 2 T において約 50 A/cm<sup>2</sup> であった。また、不可逆磁場は約 2.9 T であった。



上記の実施例及び比較例における、母材及び接合材の組成並びに接合体の物性等を下記表 1 にまとめた。

表 1: 母材、結合材の組成及び評価結果

	母材		接合材		接合界面		T <sub>c</sub> (*1)	J <sub>c</sub> (*2)	不可逆磁場
	組成	接合面	主相	形態	空孔	偏析	(K)	(A/cm <sup>2</sup> )	(T)
実施例1	Y123	(110)	Er123	焼結体	なし	なし	92	約13,000	約4.8
比較例1	Y123	(100)	Er123	焼結体	なし	あり	92	約5000	約4.0
実施例2	Y123	(110)	Yb123	焼結体	なし	なし	92	約10,000	約4.0
比較例2	Y123	(100)	Yb123	焼結体	なし	あり	92	約5000	約3.7
実施例3	Y123	(110)	Y123	焼結体	なし	なし	91	約12,000	約5.0
実施例4	Sm123	(110)	Gd123	焼結体	なし	なし	94	約20,000	約6.0
実施例5	Sm123	(110)	Gd123	焼結体	なし	なし	95	約25,000	約6.0
実施例6	Nd123	(110)	Sm123	焼結体	なし	なし	95	約25,000	約6.0
実施例7	(Nd,Eu,Gd)123	(110)	Gd123	焼結体	なし	なし	94	約50,000	約6.5
実施例8	Y123	(110)	Er123	圧粉体	若干あり	なし	92	約7,000	約3.5
比較例3	Y123	(100)	Yb123	スラリー	多数あり	多い	92	約50	約2.9

\*1 T<sub>c</sub>: 超電導転移温度

\*2 J<sub>c</sub>: 外部磁場2Tにおける臨界電流密度

上記の表 1 に示した結果から、本発明のように母材の接合面を (1 1 0) とすることにより、従来の (1 0 0) 面を接合面とした場合に比して、接合面の接着が良好に行われ、高い臨界電流密度が得られていることが明らかである。

また、接合材として焼結体を用いた場合には圧粉体を用いた場合よりも接合層における空孔が少なく臨界電流密度も高い接合体が得られることが分かる。

なお、上記実施例においては、板状接合材としては焼結体及び圧粉体を使用した例を示したが、溶融凝固体を使用した場合にも、焼結体を使用した場合と同様な効果が得られた。

#### 産業上の利用可能性

本発明の接合方法によれば、接合部分におけるポアやCuOの偏析を大幅に減少させることが可能となり、接合部分を含めた超電導体の超電動特性を劣化させることがなく、結晶方位のそろった大型の超電導体を作製することができる。そして、本発明の接合方法によって作製される酸化物超電導体接合体は、磁気シールド、超

電導磁気搬送装置及び超電導永久磁石用の材料として用いることができるので、本発明は産業上極めて有用なものである

## 請求の範囲

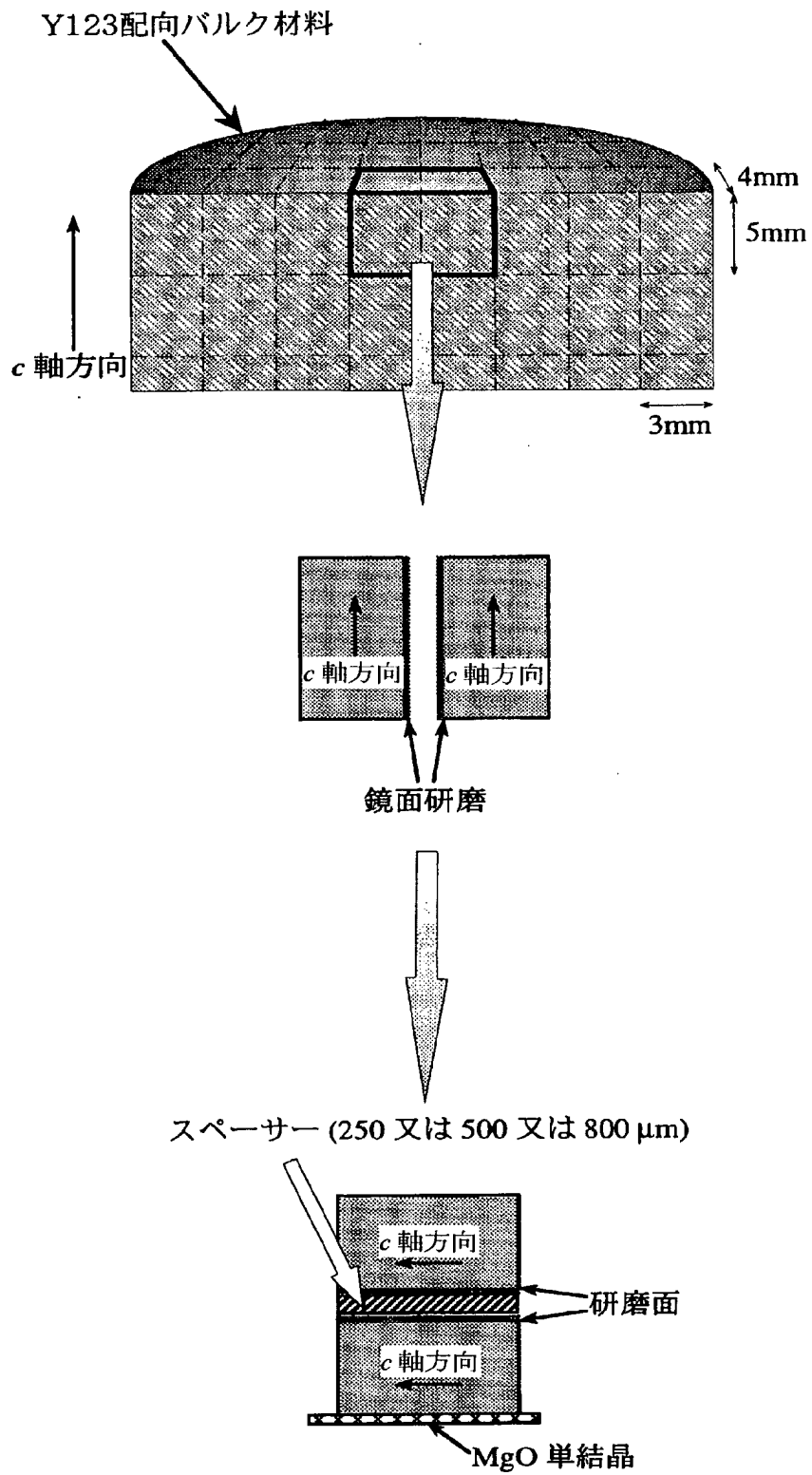
1. 熔融法により作製したRE 1 2 3系酸化物超電導体 (RE : Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる1種又は2種以上) を接合する方法において、RE 1 2 3系酸化物超電導体の接合面を (1 1 0) とし、接合面の間に前記RE 1 2 3系酸化物超電導体よりも低融点のRE 1 2 3系酸化物超電導材料 (RE : Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる1種又は2種以上) からなる接合材を介在させて、該接合材を熔融した後凝固せしめて接合層を形成することを特徴とするRE 1 2 3系酸化物超電導体の接合方法。
2. 前記接合材が、焼結体又は熔融凝固体であることを特徴とする請求の範囲1に記載の接合方法。
3. 接合材の表面が鏡面であることを特徴とする請求の範囲2に記載の接合方法。
4. 前記接合材が、粉末、スラリー又は粉末成形体であることを特徴とする請求の範囲1に記載の接合方法。
5. 前記RE 1 2 3系酸化物超電導体がREを含む非超電導相を含有することを特徴とする請求の範囲1～4のいずれかに記載の接合方法。
6. 前記非超電導相が $RE_2BaCuO_5$ 相 (RE 2 1 1相) 及び/又は $RE_{4-x}Ba_{2+x}Cu_2O_{10-y}$ 相 (RE 4 2 2相、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ ) であることを特徴とする請求の範囲5に記載の接合方法。
7. 前記非超電導相が $RE_2BaCuO_5$ 相 (RE 2 1 1相) 及び/又は $RE_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_{2-x}O_{10-y}$ 相 (RE 4 2 2相、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ ) であることを特徴とする請求の範囲5に記載の接合方法。
8. 前記RE 1 2 3系酸化物超電導体がAg, Pt,  $CeO_2$ ,  $Ag_2O$ から選ばれる1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載の接合方法。
9. 前記接合材がAg, Pt,  $CeO_2$ ,  $Ag_2O$ から選ばれる1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求の範囲1～8のいずれかに記載の接合方法。

10. 接合の際に加圧することを特徴とする請求の範囲1～9のいずれかに記載の接合方法。

11. 熔融法により作製したRE123系酸化物超電導体（RE：Y，La，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Luから選ばれる  
5 1種又は2種以上）の（110）面同士を、前記RE123系酸化物超電導体よりも低融点のRE123系酸化物超電導材料（RE：Y，La，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Luから選ばれる1種又は2種以上）からなる接合材により接合してなるRE123系酸化物超電導体接合体。

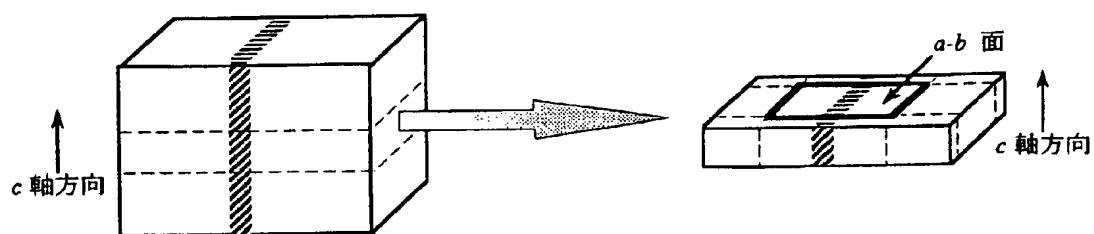
1/11

FIG. 1



2/11

FIG. 2



3/11

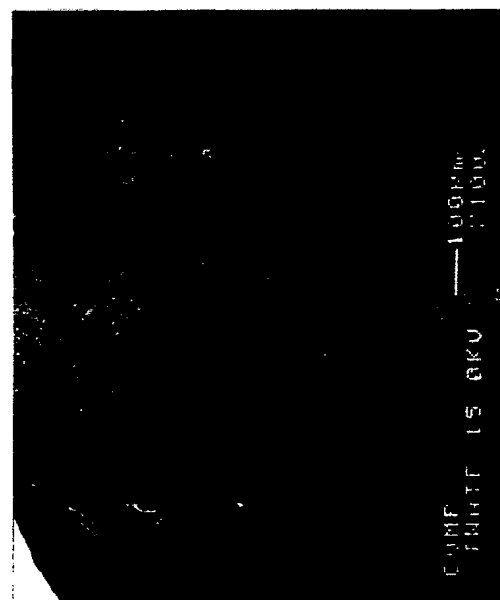
**FIG. 3**



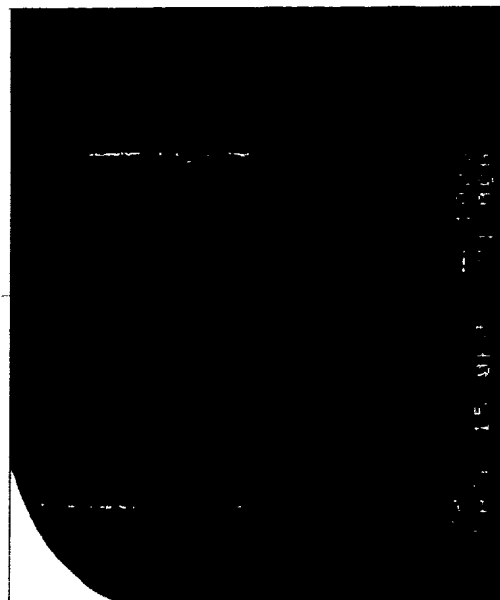
特性X線像(Ba-M $\alpha$ )



特性X線像(Cu-K $\alpha$ )



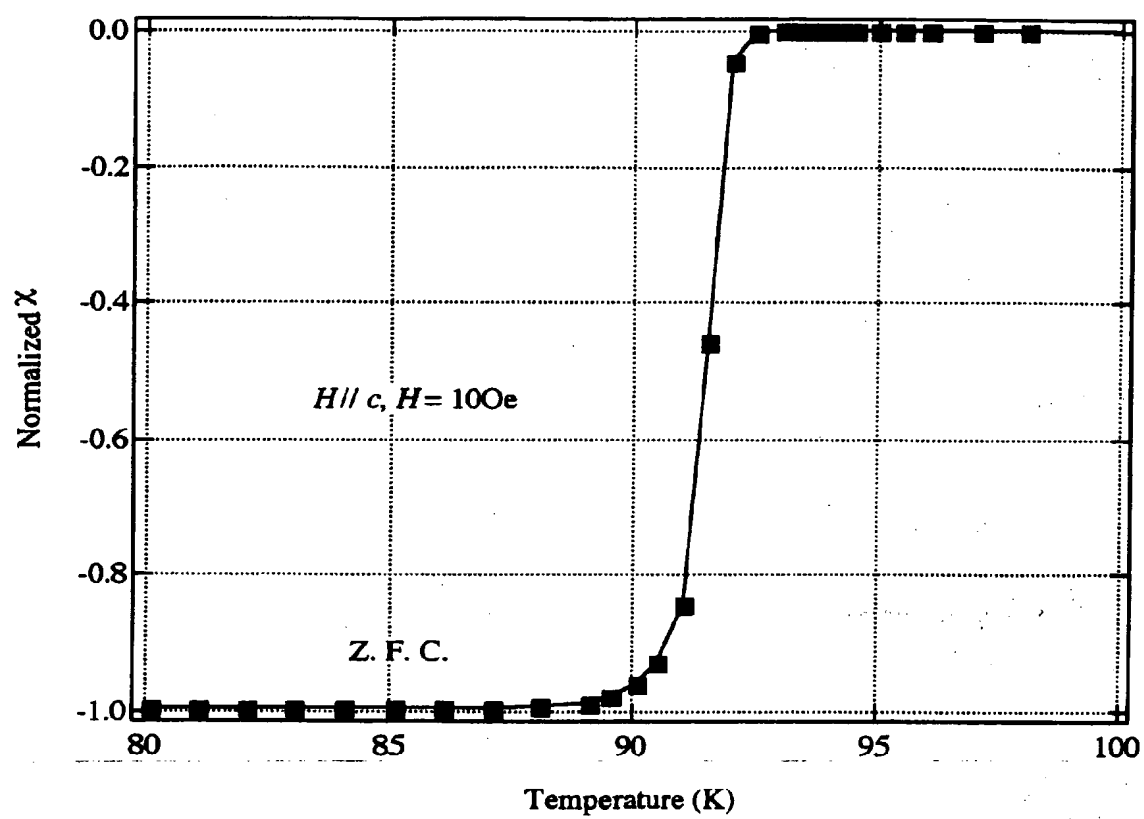
## 組成像



扩大图

4/11

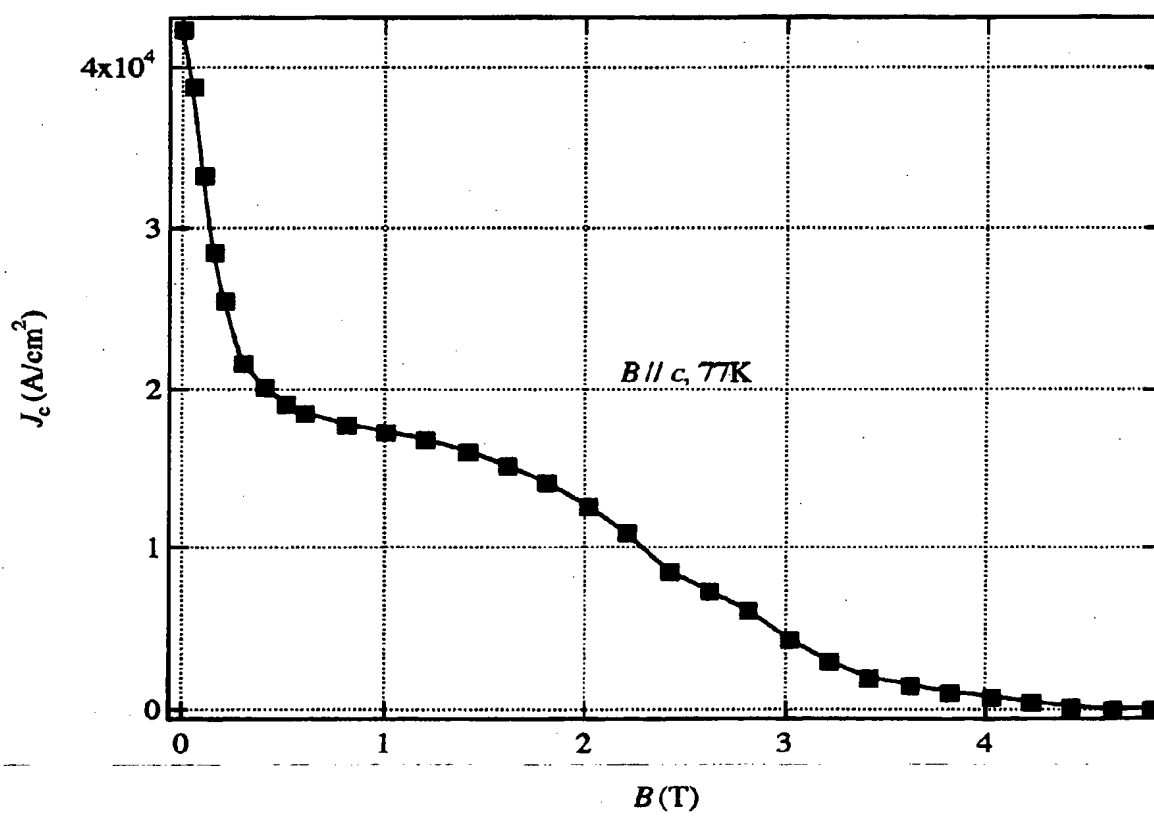
FIG. 4





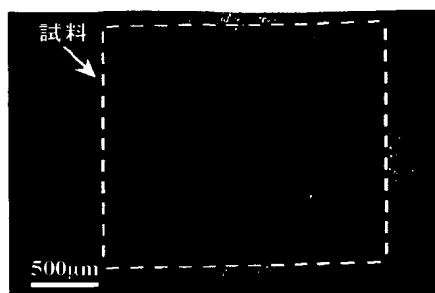
5/11

FIG. 5



6/11

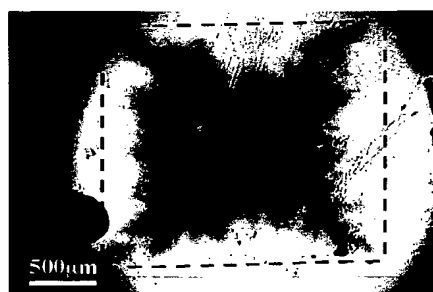
FIG. 6



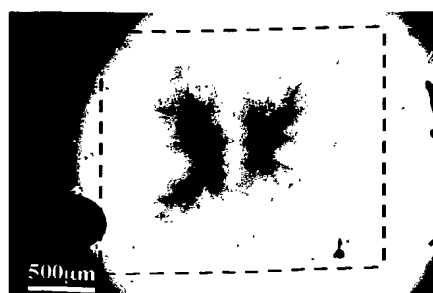
200Oe



600Oe



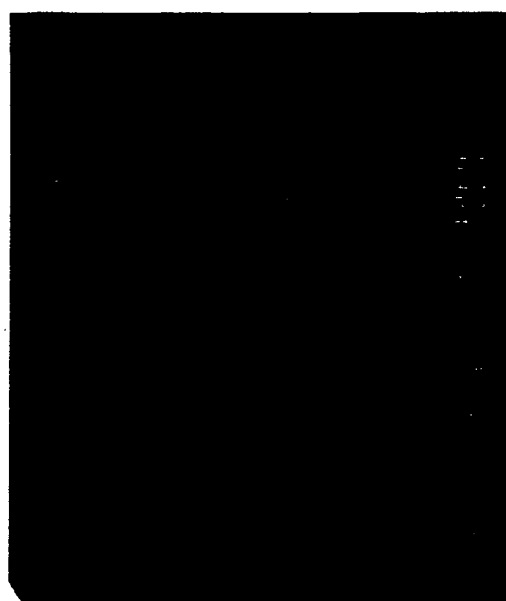
1000Oe



1400Oe

7/11

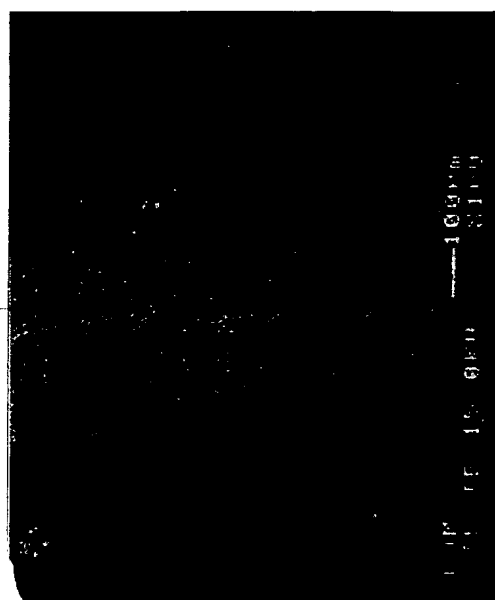
FIG. 7



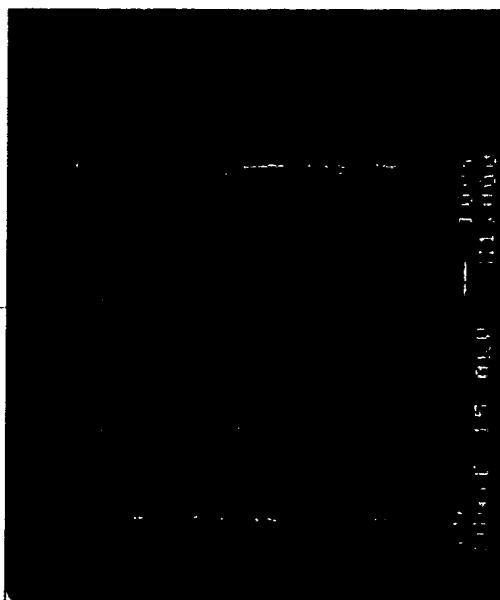
特性X線像(Ba-Ma)



特性X線像(Cu-Ka)



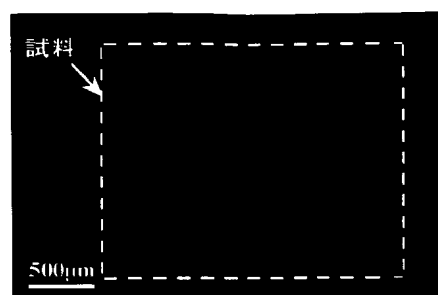
組成像



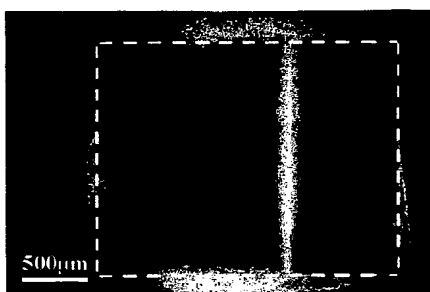
拡大図

8/11

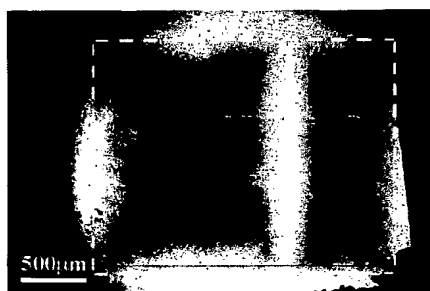
FIG. 8



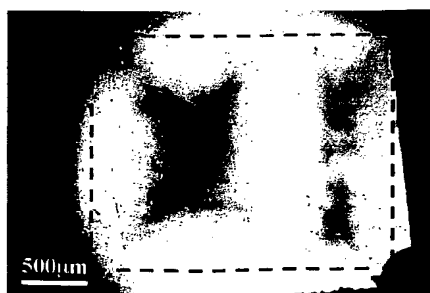
200Oe



600Oe



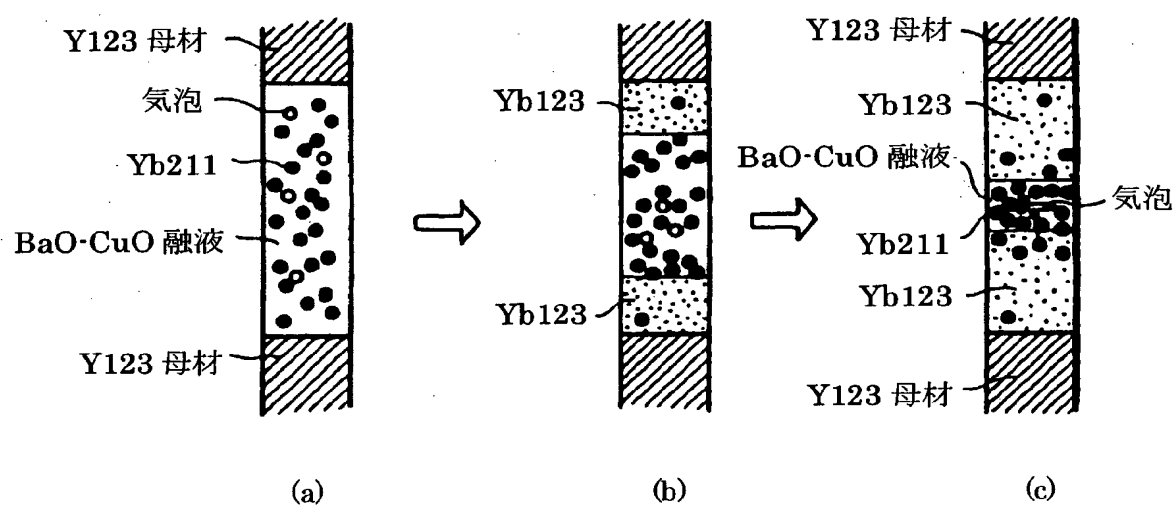
1000Oe



1400Oe

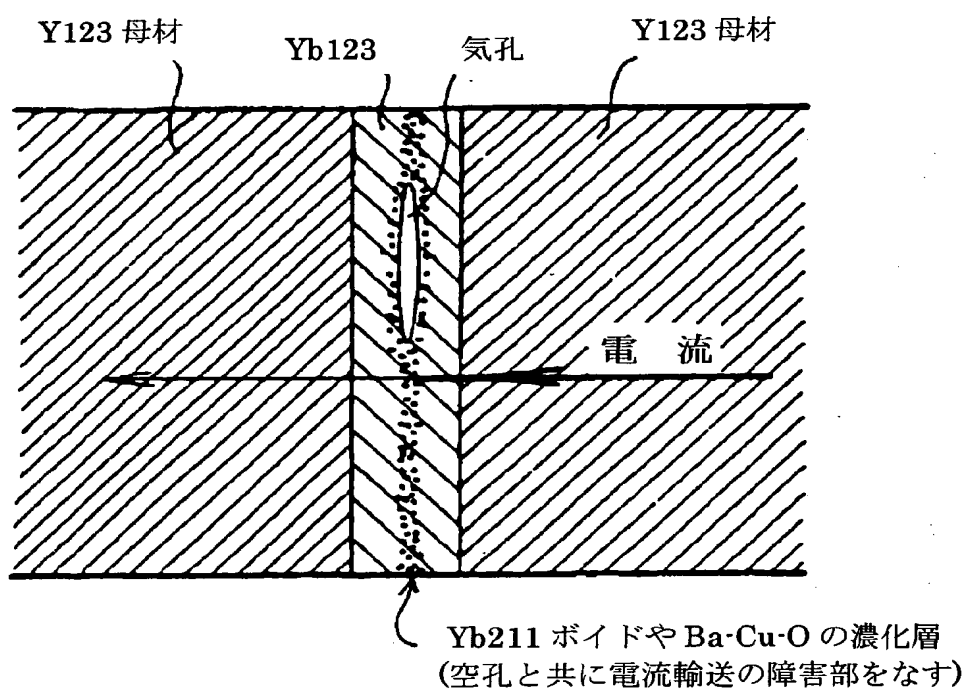
9/11

FIG. 9



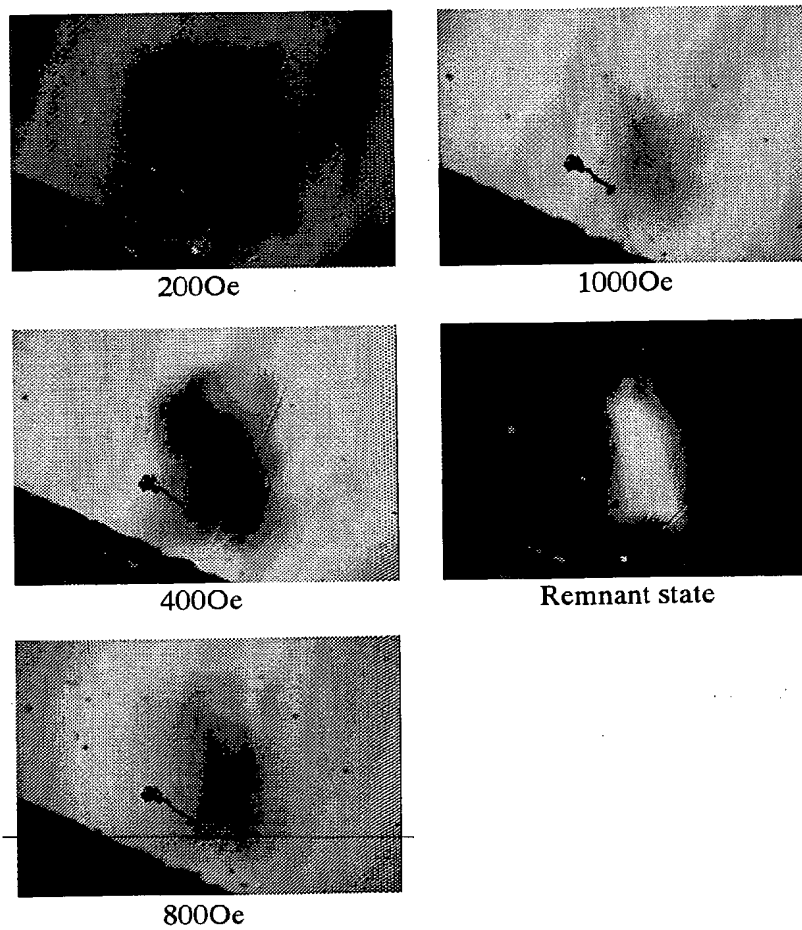
10/11

FIG. 10



11/11

FIG. 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05836

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B37/00, C30B33/06, H01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B37/00, C30B33/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5786304 A (Nippon Steel Corp.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; column 5; description of examples and drawings & JP 6-040775 A Claims; description of examples and drawings	1-11
Y	JP 5-279028 A (NGK Insulators, Ltd.), 26 October, 1993 (26.10.93), Claims; Par. No. [0028]; description of examples and drawings (Family: none)	1-4, 11
Y	JP 10-084141 A (International Superconductivity Technology Center), 31 March, 1998 (31.03.98), Claims; Par. Nos. [0005] to [0008] (Family: none)	1, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
05 July, 2002 (05.07.02)

Date of mailing of the international search report  
23 July, 2002 (23.07.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05836

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-017774 A (Railway Technical Research Institute), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims (Family: none)	2, 4, 8, 9
Y	JP 3-016966 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 24 January, 1991 (24.01.91), Claims (Family: none)	2, 4, 8, 9
Y	JP 4-104970 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 07 April, 1992 (07.04.92), Claims (Family: none)	2, 4, 8, 9
Y	JP 2001-114576 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims; Par. No. [0013]; description of examples (Family: none)	5-9
Y	JP 1-242473 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 27 September, 1989 (27.09.89), Claims (Family: none)	2, 4, 10
A	JP 3-008777 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 January, 1991 (16.01.91), Claims (Family: none)	1-11
A	JP 1-160877 A (Toshiba Corp.), 23 June, 1989 (23.06.89), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C04B37/00, C30B33/06, H01B3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C04B37/00, C30B33/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5786304 A (NIPPON STEEL CORPORATION) 1998.07.28, 特許請求の範囲、第5欄、実施例の記載及び図面 & JP 6-040775 A, 特許請求の範囲、実施例の記載及び図面	1-11
Y	JP 5-279028 A (日本碍子株式会社) 1993.10.26, 特許請求の範囲、【0028】、実施例の記載及び図面 (ファミリーなし)	1-4, 11
Y	JP 10-084141 A (財団法人国際超電導産業技術研究セ	1, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.07.02

国際調査報告の発送日

23.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近野 光知



4T

9260

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ンター) 1998. 03. 31、特許請求の範囲、【0005】～【0008】 (ファミリーなし)	
Y	J P 7-017774 A (財団法人鉄道総合技術研究所) 1995. 01. 20、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 4, 8, 9
Y	J P 3-016966 A (同和鉱業株式会社) 1991. 01. 24、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 4, 8, 9
Y	J P 4-104970 A (古河電気工業株式会社) 1992. 04. 07、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 4, 8, 9
Y	J P 2001-114576 A (同和鉱業株式会社) 2001. 04. 24、特許請求の範囲、【0013】、実施例の記載 (ファミリーなし)	5-9
Y	J P 1-242473 A (昭和電工株式会社) 1989. 09. 27、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 4, 10
A	J P 3-008777 A (日本碍子株式会社) 1991. 01. 16、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 1-160877 A (株式会社東芝) 1989. 06. 23、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11